

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323090  
 (43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.CI. C08L 63/00  
 C08G 59/00  
 H01L 23/29  
 H01L 23/31

(21)Application number : 10-096522 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 09.04.1998 (72)Inventor : IKEZAWA RYOICHI  
 FUJII MASANOBU  
 ENDO YOSHINORI

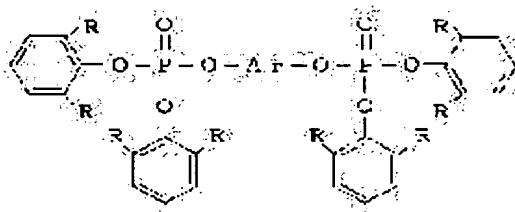
(30)Priority  
 Priority number : 10 70486 Priority date : 19.03.1998 Priority country : JP

**(54) EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING USE AND ELECTRONIC PART DEVICE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject molding material with flame retardancy attained using neither halogen nor antimony, good in moldability such as flowability and excellent in reliability such as reflow crack resistance, moisture resistance and high-temperature shelf characteristics.

**SOLUTION:** This epoxy resin molding material for sealing use essentially comprises (A) an epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule, (B) a compound having two or more phenolic hydroxy groups in one molecule, (C) a compound of the formula (eight Rs are each a 1-4C alkyl; Ar is an aromatic ring), (D) an adduct of a tertiary phosphine and a quinone compound, and (E) an inorganic filler which accounts for  $\geq 70$  wt.% of the whole molding material.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323090

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int. C1.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 63/00  
C 0 8 G 59/00  
H 0 1 L 23/29  
23/31

識別記号

F I  
C 0 8 L 63/00 C  
C 0 8 G 59/00  
H 0 1 L 23/30 R

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L

(全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96522  
(22) 出願日 平成10年(1998)4月9日  
(31) 優先権主張番号 特願平10-70486  
(32) 優先日 平10(1998)3月19日  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72) 発明者 池沢 良一  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内  
(72) 発明者 藤井 昌信  
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成工業株式会社下館工場内  
(72) 発明者 遠藤 由則  
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成工業株式会社下館工場内  
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】

【課題】ノンハロゲン、ノンアンチモンで難燃化を達成でき、流動性等の成形性が良好で、耐リフロークラック性、耐湿性、高温放置特性などの信頼性に優れた封止用エポキシ樹脂成形材料を提供する。

【解決手段】(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェノ\*

\*一元性水酸基を持つ化合物、(C) 次式(I)で示される化合物、(D) 第三ホスフィンとキノン類との付加物、(E) 無機充填剤を必須成分とし、(E) 成分の含有量が成形材料全体に対して70重量%以上である封止用エポキシ樹脂成形材料。

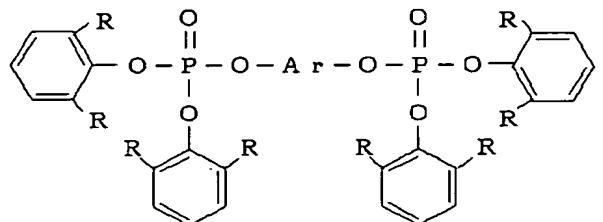
【化1】



(式中の8個のRは炭素数1~4のアルキル基を示し、  
全て同一でも異なっていてもよい。Arは芳香族環を示す。)

## 【特許請求の範囲】

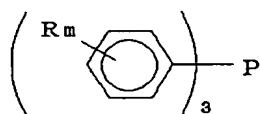
【請求項1】 (A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェノ\*



..... (I)

(式中の8個のRは炭素数1~4のアルキル基を示し、全て同一でも異なっていてもよい。Arは芳香族環を示す。) (D) 第三ホスフィンとキノン類との付加物、(E) 無機充填剤、を必須成分とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項2】 (C) 成分の含有量が、無機充填剤(E)を除く配合成分の合計量に対して燐原子の量が0.2~3.0重量%となる量であることを特徴とする請求項1※



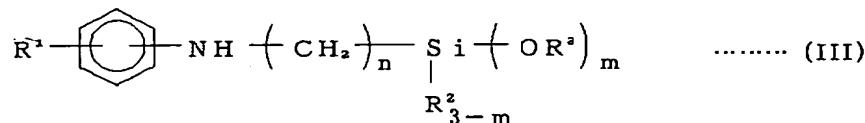
..... (II)

(式中のRは炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基、mは1~3の整数を示し、mが2または3の場合、Rは互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項5】 (D) 成分がトリス(4-メチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物である請求項1または請求項2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

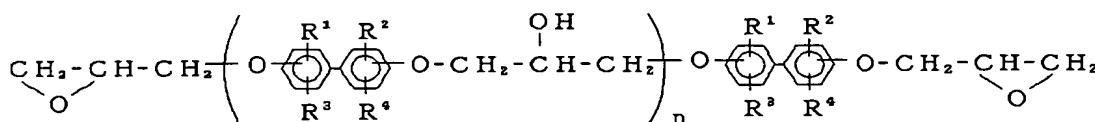
【請求項6】 窒素原子を5~80重量%含有する化合物 30

(F) をさらに含有し、その化合物(F)の含有量が、★



..... (III)

(式中のR<sup>1</sup>は水素または炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~2のアルコキシ基、R<sup>2</sup>は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>はメチル基またはエチル基で、nは1~6の数を示し、mは1~3の整数を示す。)



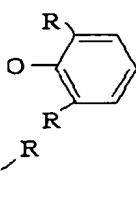
..... (IV)

(ここで、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は水素または炭素数1~10の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。nは0~3を示す。)

【請求項9】 (B) 成分が次式(V)の化合物を含むこ

\*一元性水酸基を持つ化合物、(C) 次式(I)で示される化合物、

## 【化1】



※記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項3】 (D) 成分が第三ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物である請求項1または請求項2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項4】 (D) 成分が次式(II)で示される第三ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物である請求項1または請求項2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化2】

★無機充填剤(E)を除く配合成分の合計量に対して窒素原子の量が0.2~10.0重量%となる量であることを特徴とする請求項1~5各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

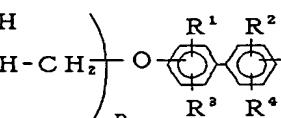
【請求項7】 次式(III)で示されるアミノシラン(G)をさらに含有することを特徴とする請求項1~6各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化3】

★【請求項8】 (A) 成分が次式(IV)のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1~7各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

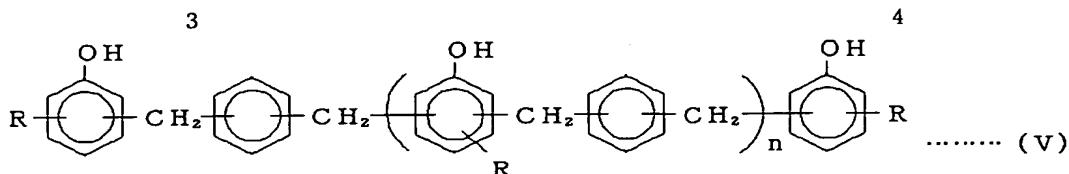
## 【化4】

☆40



とを特徴とする請求項1~8各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化5】



(ここで、Rは水素または炭素数1～10の炭化水素基で、nは0～8を示す。)

【請求項10】請求項1～9各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

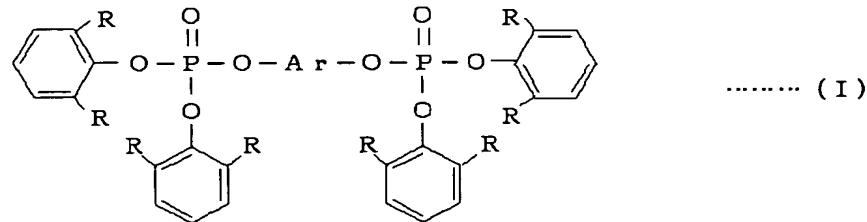
【発明の属する技術分野】本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料、特に環境対応の観点から要求されるノンハロゲン系の封止用エポキシ樹脂成形材料で、耐湿性、耐リフロークラック性、高温放置特性など厳しい信頼性を要求されるVLSIの封止用に好適な成形材料及びその成形材料で素子を封止した電子部品装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、トランジスタ、ICなどの電子部品封止の分野ではエポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。これらのエポキシ樹脂成形材料の難燃化は主にテトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル等のブロム化樹脂と酸化アンチモンの組合せにより行われている。また、ブロム化樹脂や酸化アンチモンを用いて難燃化を達成する手法として、特開平9-235449号に開示されている燐酸エステル化合物等、燐化合物を用いる系が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境保護の観点からダイオキシンの問題に端を発し、デカブロムをはじめハロゲン化樹脂についても規制の動きがある。同様に\*



(式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なっていてもよい。Arは芳香族環を示す。)

(2) (C) 成分の含有量が、無機充填剤(E)を除く配合成分の合計量に対して燐原子の量が0.2～3.0重量%となる量であることを特徴とする上記(1)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

(3) (D) 成分が第三ホスフィンとp-ベンゾキノン 50

\*アンチモン化合物も毒性面から規制の動きがあり、封止用エポキシ樹脂成形材料についても脱ハロゲン化(脱ブロム化)、脱アンチモン化の要求が出てきている。また、プラスチック封止ICの高温放置特性にブロムイオ10ンが悪影響を及ぼすことが知られており、この観点からもブロム化樹脂量の低減が望まれている。この脱ハロゲン、脱アンチモン化の要求に対して、燐化合物、窒素化合物及び金属化合物等、種々の難燃剤が検討されている。特に燐化合物は難燃性が高く、今後の電気電子材料用難燃剤として期待されている。しかし、先に示した特開平9-235449号に開示されているような、燐酸エステル化合物を単独で用いる場合、可塑化による成形性の低下が問題となった。本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、脱ハロゲン化、脱アンチモン化、成形性が良好で、かつ高温保管特性等の信頼性の優れた封止用エポキシ樹脂材料を提供しようとするものである。

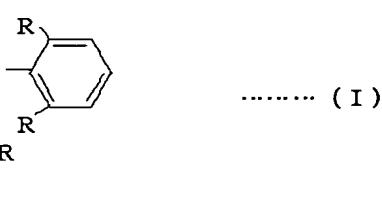
【0004】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の燐化合物及び硬化促進剤を配合することにより上記の目的を達成しうることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、

(1) (A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を持つ化合物、(C) 次式(I)で示される化合物、(D) 第三ホスフィンとキノン類との付加物、(E) 無機充填剤を必須成分とする封止用エポキシ樹脂成形材料、

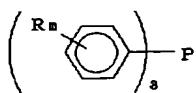
【化6】



との付加物である上記(1)または(2)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

(4) (D) 成分が次式(II)で示される第三ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物である上記(1)または(2)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化7】

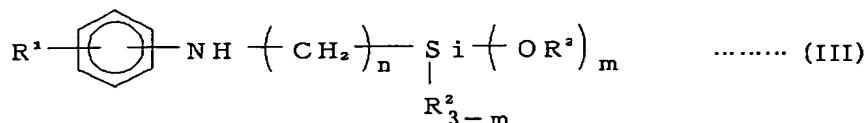


..... (II)

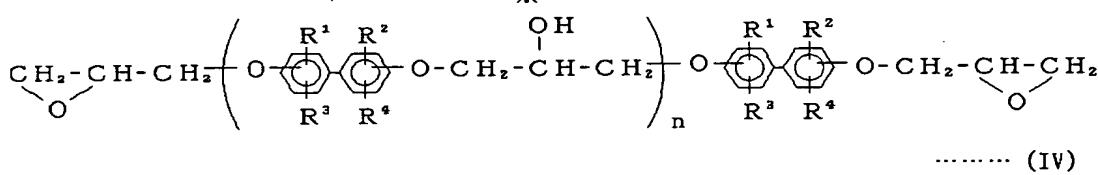
(式中のRは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基、mは1～3の整数を示し、mが2または3の場合、Rは互いに同一でも異なっていてもよい。)

(5) (D) 成分がトリス(4-メチルフェニル)ホスフリンとp-ベンゾキノンとの付加物である上記(1)または(2)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

(6) 窒素原子を5～80重量%含有する化合物(F) \*10



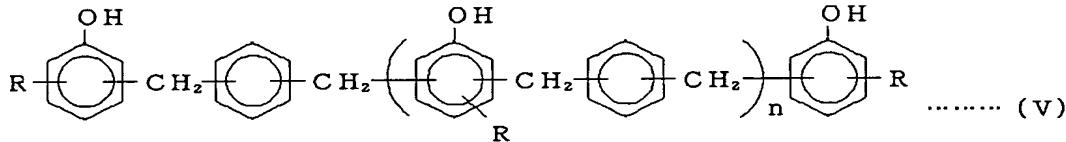
(式中のR<sup>1</sup>は水素または炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～2のアルコキシ基、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>はメチル基またはエチル基で、nは1～6の数を示し、mは1～3の整数を示す。)



..... (IV)

(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。nは0～3を示す。)

(9) (B) 成分が次式(V)の化合物を含むことを特★



(ここで、Rは水素または炭素数1～10の炭化水素基で、nは0～8を示す。)

(10) 上記(1)～(9)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置、である。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる(A)成分のエポキシ樹脂としては、封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているもので特に限定はないが、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換ビフェノールなどのジ

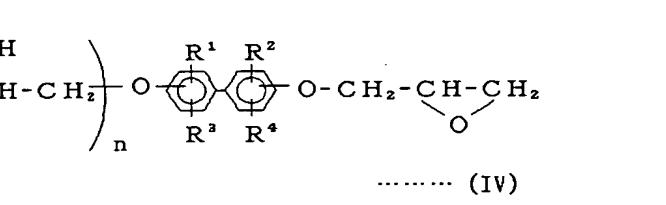
\*をさらに含有し、その化合物(F)の含有量が、無機充填剤(E)を除く配合成分の合計量に対して窒素原子の量が0.2～10.0重量%となる量であることを特徴とする上記(1)～(5)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

(7) 次式(III)で示されるアミノシラン(G)を含有することを特徴とする上記(1)～(6)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

#### 【化8】

※(8) (A) 成分が次式(IV)のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする上記(1)～(7)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

#### 【化9】



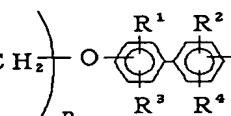
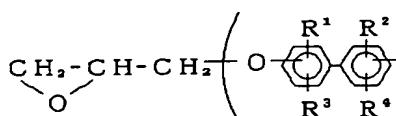
★徵とする上記(1)～(8)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

#### 【化10】

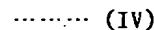
40 グリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共結合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、接着性、吸湿性の点からは次式(IV)のビフェニル型ジエポキシ樹脂が好適である。これにより耐リフロークラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られる。

#### 【化11】

7



8



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なっていてもよい。nは0～3を示す。)

【0007】これを例示すると、4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニルや4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェノールや4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェノールとを反応して得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。中でも4, 4' - ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。このビフェニル型ジエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂全量に対し60重量%以上使用することが好ましい。60重量%未満では当該エポキシ樹脂の低吸湿性、高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。これらのエポキシ樹脂を単独又は2種類以上併用して使用することができる。

類以上併用して使用することができる。

\* 【0008】本発明において用いられる(B)成分の1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのフェノール類又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキサンタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシリレンから合成されるキシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独又は2種類以上併用して使用することができる。特に耐リフロー性の面からは、次の式(V)で表されるフェノール・アラルキル樹脂や式(XXIV)で表されるビフェニル骨格を有するフェノール樹脂が好適である。

【化 1 2】

$$\text{R}-\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\right)_n-\text{CH}_2-\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\right)_n-\text{CH}_2-\text{R} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{V})$$

$$\text{R} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \right)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \left( \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \right)_{n-1} \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \text{R} \dots \quad (\text{XXIV})$$

(ここで、式(V)及び式(XXIV)中のRは水素または  
炭素数1~10の炭化水素基で、nは0~8を示す)

由でも次の式 (VI) や式 (XXV) で示され、 $n$  が平均的※

※に〇～△のものが好ましい。

【化 1 3】

$$\text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \dots\dots \quad (\text{VI})$$

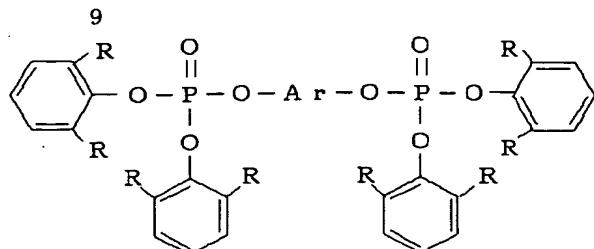
$$\text{O H} \quad \text{C H}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C H}_2 - \left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C H}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C H}_2 - \right)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C H}_2 \dots \dots \dots \text{ (XXXV)}$$

【0009】(A) 成分のエポキシ樹脂と(B) 成分のフェノール化合物との当量比 ((B) 成分の水酸基数/(A) 成分のエポキシ基数) は、特に限定はされないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.7~

1. 3の範囲に設定することが好ましい。

【0010】本発明において用いられる(C)成分の燐化合物は次式(I)で示される化合物であり、

[化1 4]



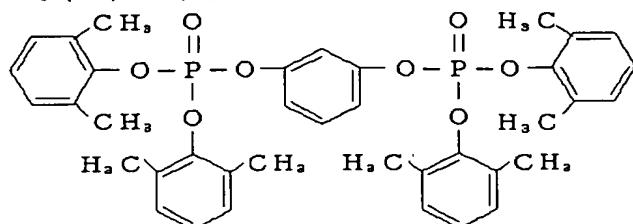
..... (I)

(式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、 \*合物などが挙げられる。

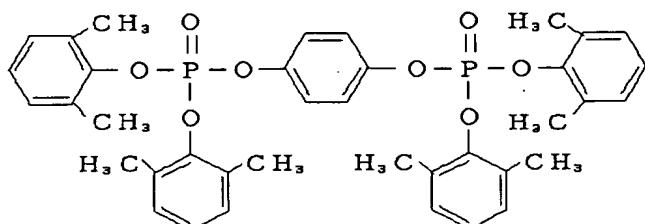
全て同一でも異なっていてもよい。Arは芳香族環を示す。) たとえば、次の式 (VII) ~ (XI) で示される化

【化15】

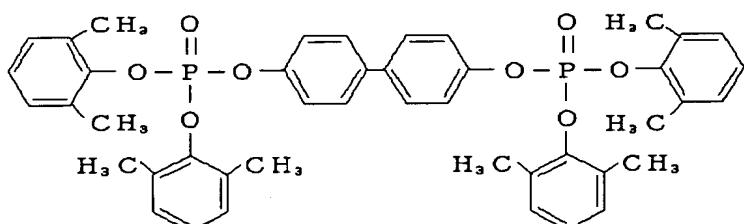
\*10



..... (VII)

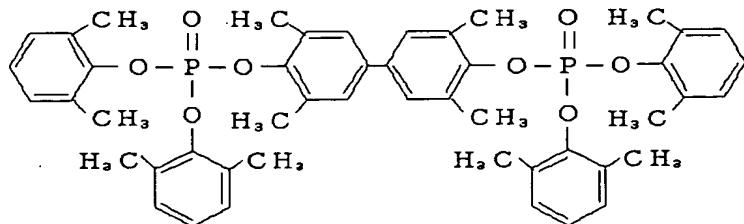


..... (VIII)

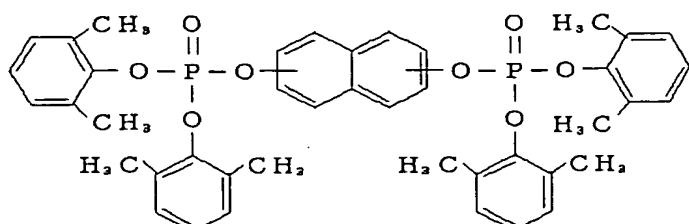


..... (IX)

【化16】



..... (X)



..... (XI)

中でも耐湿性という観点からは (VII) が好適に用いられる。

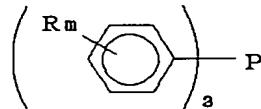
【0011】これら (C) 成分の磷化合物の添加量は特

に限定はされないが、充填剤を除く他の全配合成分に対して、磷原子の量で0.2～3.0重量%の範囲内であ

ることが好ましい。0.2重量%より少ない場合は難燃

効果が低く、3.0重量%を超えた場合は耐湿性の低下や、成形時にこれらの燐化合物がしみ出し、外観を阻害しがちである。

【0012】本発明において用いられる(D)成分の第三ホスフィンとキノン類との付加物は、エポキシ樹脂とフェノール性水酸基を有する化合物との硬化反応を促進する硬化促進剤である。(D)成分に用いられる第三ホスフィンとしては特に限定するものではないが、ジブチルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-プロピルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチル-4-エトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、ト\*20



\*リス(4-エトキシフェニル)ホスフィンなどのアリール基を有する第三ホスフィンが好ましい。また(D)成分に用いられるキノン類としてはo-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、ジフェノキノン、1,4-ナフトキノン、アントラキノンなどが挙げられ、なかでもp-ベンゾキノンが耐湿性、保存安定性の点から好ましい。

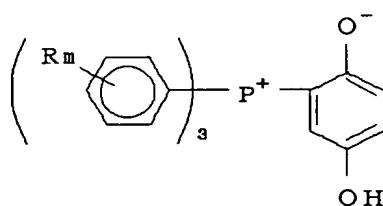
【0013】(D)成分の付加物の製造方法としては特に限定はされないが、原料となる第三ホスフィンとキノン類がともに溶解する溶媒中で両者を攪拌混合する方法

10 等が挙げられる。この場合の製造条件としては、室温から80℃の範囲で、原料の溶解度が高く生成した付加物の溶解度が低いメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類などの溶媒中で、1時間～12時間攪拌し、付加反応させることが好ましい。

【0014】本発明の主目的である成形性、高温放置特性に良好な(D)成分としては、次式(II)で示される第三ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物が好ましく、次式(XII)で示される構造のもの等が挙げられる。

【化17】

..... (II)



..... (XII)

【化18】

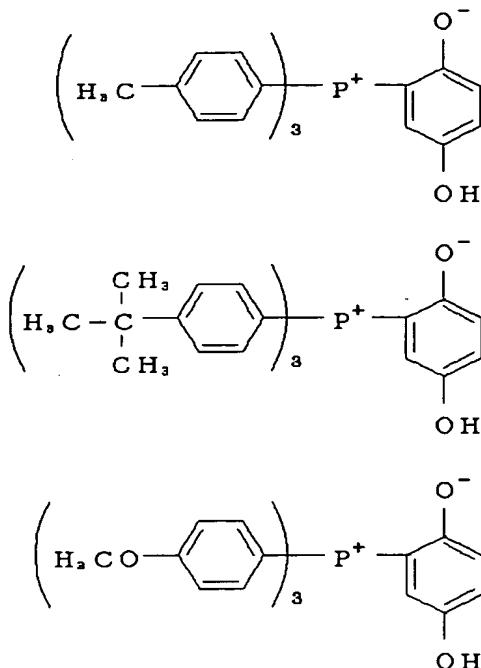
ここで、上記式(II)及び式(XII)中のRは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基、mは1～3の整数を示し、mが2または3の場合、Rは互いに同一でも異なっていてもよい。

エニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(2,6-ジメチル-4-エトキシフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-エトキシフェニル)とp-ベンゾキノンとの付加物等が挙げられ、中でもパッケージの成形性という観点からはトリス(4-メチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物が好適に用いられる。これらは、単独でも2種以上併用して用いても良い。

【0016】これら(D)成分の硬化促進剤の構造を例示すると、次式(XIII)～(XV)が挙げられ、中でも式(XIII)が好適である。

【化19】

【0015】この付加物を例示すると、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-ブチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-エトキシフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物、トリス(4-エトキシフェニル)とp-ベンゾキノンとの付加物等が挙げられ、中でもパッケージの成形性という観点からはトリス(4-メチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物が好適に用いられる。これらは、単独でも2種以上併用して用いても良い。



..... (XIII)

..... (XIV)

..... (XV)

【0017】また本発明の成形材料には、(D) 成分以外に、エポキシ樹脂とフェノール性水酸基を有する化合物の硬化反応を促進する硬化促進剤として一般に用いられているものを1種以上併用することができる。これらの硬化促進剤としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7などのジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがある。

【0018】これらの硬化促進剤を併用する場合、(D) 成分の配合量は、全硬化促進剤量に対して60重量%以上が好ましく、さらに好ましくは80重量%以上である。(A) 成分のエポキシ樹脂と(B) 成分のフェノール化合物を使用した成形材料においては、上記第三アミン類は(D) 成分を用いた場合と比較し耐湿性、保存安定性が悪くなり、上記有機ホスフィン類は酸化による硬化性低下の影響を受けやすい欠点があり、上記テトラフェニルボロン塩を用いた場合は接着性に欠点が出やすいため、(D) 成分の配合量が60%未満であると本発明の効果が少なくなる。

【0019】(D) 成分を含む硬化促進剤の全配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に限定されるものではないが、成形材料全体に対して0.005~2重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01~0.5重量%である。

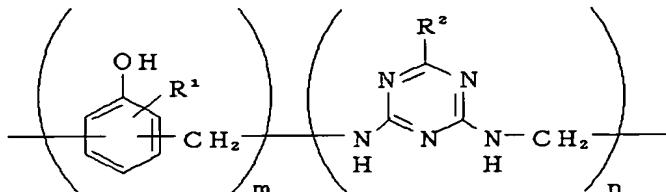
【0020】本発明においては、(C) 成分の特定の燐化合物と(D) 成分の特定の硬化促進剤を用いることで信頼性、成形性の優れたノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃性封止用エポキシ樹脂成形材料を提供するものである。燐化合物が難燃化に良いことは一般的に知られているが、本発明は、特に半導体封止用エポキシ樹脂成形材料として、優れた信頼性、成形性を発揮できる特定の燐化合物と硬化促進剤の組合せを提供するものである。

【0021】本発明の(E) 成分の無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために成形材料に配合されるものであり、結晶シリカ、溶融シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フオステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニアなどの粉体、またはこれらを球形化したビーズなどが使用でき、1種類以上用いることができる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛などが挙げられ、これらを単独または併用して用いることもできる。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。充填剤の形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましく、(E) 成分の無機充填剤の70重量%以上を球状粒子とすることが好ましい。

【0022】無機充填剤(E) の配合量は、吸湿性、線

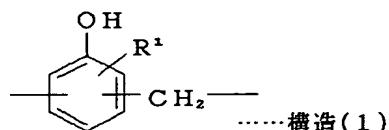
膨張係数の低減及び強度向上の観点から、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料の全配合成分の合計量に対して70重量%以上であることが好ましい。70重量%未満では吸湿性低減および強度向上の効果が十分に發揮されないため耐リフロー性が低下しがちである。さらに好ましくは、80～95重量%である。95重量%を超えた場合は成形時の流動性に支障をきたしがちである。

【0023】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、難燃性を向上させる観点からは、(F)成分の5～\*



(R<sup>1</sup>は炭素数1～4の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>はアミノ基または炭素数1～10の炭化水素基を示し、m、nはそれぞれ1～10の整数を示す)

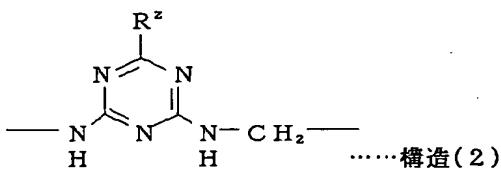
ここで、R<sup>2</sup>のアミノ基としては1級、2級および3級アミノ基のいずれも使用できる。たとえば、1級アミノ基としてはアミノ基、2級アミノ基としてはモノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、モノブチルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基等、3級アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等が挙げられる。R<sup>2</sup>の炭化水素基としてはたとえ



※ば、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

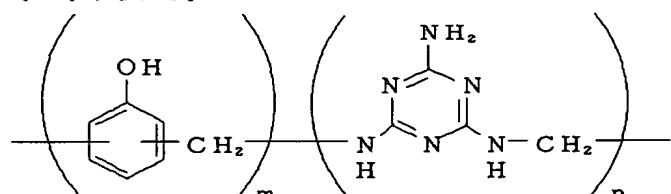
【0025】上記式(XVI)の化合物は、フェノール性水酸基を持つ化合物とトリアジン環を持つ化合物との共20縮重合物で、次に示すm個の構造(1)とn個の構造(2)とを骨格中にランダムに含むものである。ただし、R<sup>1</sup>は炭素数1～4の炭化水素基、R<sup>2</sup>はアミノ基または炭素数1～10の炭化水素基、m、nはそれぞれ1～10の整数である。

【化20】

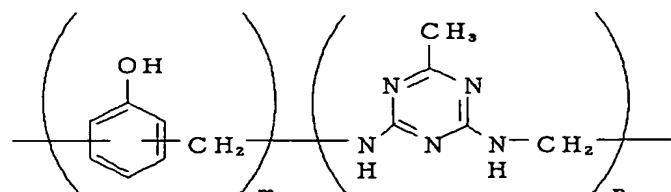


【0026】この化合物を例示するならば、次式(XVI I)～(XXII)等が挙げられる。

★【化22】★



.....(XVII)



.....(XVIII)

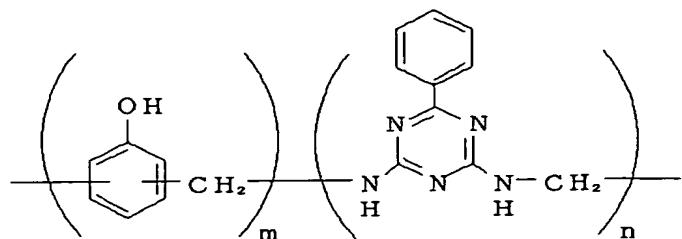
【化23】

\*80重量%の窒素原子を含む窒素化合物を添加することが好ましい。

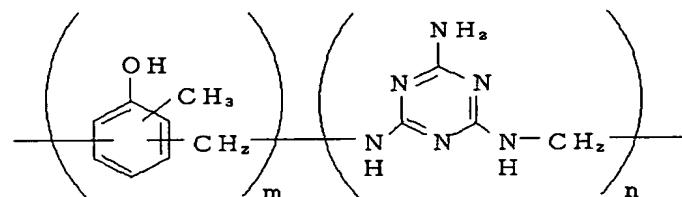
【0024】この窒素化合物としては、特に限定するものではないが、メラミン、メラミン誘導体、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等が挙げられ、次式(XVI)で示される化合物も用いることができる。

【化20】

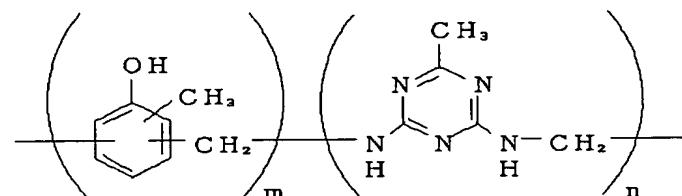
.....(XVI)



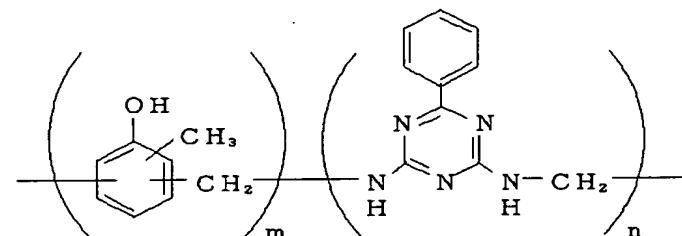
..... (XIX)



..... (XX)



..... (XXI)



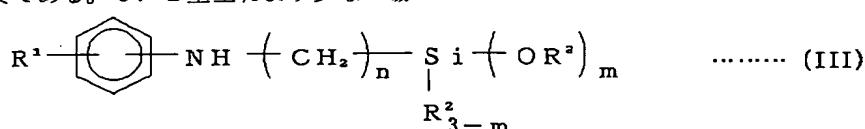
..... (XXII)

【0027】これらの化合物の軟化点は50～110℃のものが好適に使用できる。50℃より低い場合はプロッキング性が悪く、また成形時のボイド発生を来しやすい。110℃より高い場合は材料中の分散性が悪く、流動性や熱時硬度等が低下しがちである。より好ましくは70～100℃である。これらの窒素化合物は単独又は2種以上併用して使用することができる。この窒素化合物(F)の添加量は、充填剤を除く他の全配合成分に対して、窒素原子の量で0.2～10.0重量%の範囲内であることが必要である。0.2重量%より少ない場合

\*合は難燃効果が発揮されず、10.0重量%を超えた場合は吸水率の増加が顕著になり、耐湿性の低下を生じる。好ましくは0.5～7.0重量%である。

30 【0028】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、カップリング剤を添加することができるが、特に次式(III)で示されるアミノシラン(G)を用いることが好ましく、カップリング剤全量の60重量%以上を(G)成分のアミノシランとすることが好ましい。

#### 【化24】



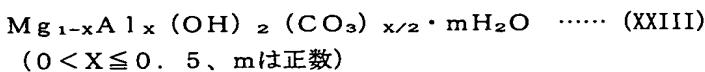
(式中のR<sup>1</sup>は水素または炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～2のアルコキシ基、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>はメチル基またはエチル基で、nは1～6の数を示し、mは1～3の整数を示す。)

【0029】(G)成分のアミノシランを例示すると、γ-アミニノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミニノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミニノプロピルジメトキシシラン、γ-アミニノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミニノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルメチルジエトキシ

シエトキシシラン、γ-アミニノメチルトリメトキシシラン、γ-アミニノメチルトリエトキシシラン、γ-アミニノメチルメチルジメトキシシラン、γ-アミニノメチルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)-γ-アミニノプロピルメチルジエトキシ

シラン等が挙げられ、中でもパッケージの成形性という観点からはγ-アミニノプロピルトリメトキシシランが好適に用いられる。(G)成分のアミノシランの配合量は、(E)成分の無機充填剤に対して0.05~5.0重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~2.5重量%である。0.05重量%未満ではフレームとの接着性が低下しやすく、5.0重量%を超える場合にはパッケージの成形性が低下しがちである。

【0030】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、(G)成分のアミノシラン以外に従来公知のカップリング剤を併用してもよい。たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-[ビス(β-ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(β-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング\*



【0032】その他の添加剤として高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックスなどの離型剤、カーボンブラックなどの着色剤などを用いることができる。

【0033】本発明における成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

【0034】リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハなどの支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタなどの能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイルなどの受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用成形材料で封止して、電子部品装置を製造することができる。このような電子部品装置としては、たとえ

\*剤、あるいはイソプロピルトリイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネット、イソプロピルトリ(Ν-アミノエチルアミノエチル)チタネット、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネット、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネット、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネット、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネット、イソプロピルトリオクタノイルチタネット、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリドデシルベンゼンゼンスルホニルチタネット、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネット、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネット、イソプロピルトリクミルフェニルチタネット、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネット等のチタネット系カップリング剤を1種以上併用することができる。

【0031】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、ICの耐湿性を向上させる観点からは陰イオン交換体を添加することが好ましい。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、例えば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独またはいくつでも併用して用いることができる。中でも、次式(XXIII)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。

### 【化25】

ば、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の成形材料で封止したTCPを挙げることができる。また、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング、はんだなどで接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタなどの能動素子及び/又はコンデンサ、抵抗体、コイルなどの受動素子を、本発明の成形材料で封止したCOBモジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュールなどを挙げることができる。封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

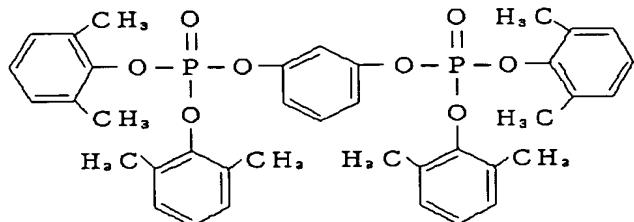
### 【0035】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0036】実施例1~5

エポキシ当量188、融点106℃のビフェニル骨格型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製；エピコートYX

$-4000\text{H}$ )、水酸基当量167、軟化点70°Cのフェノール・アラルキル樹脂(三井東圧製;ミレックスXL-225)、水酸基当量199、軟化点73°Cのビフェニルフェノール樹脂(明和化成製;MEH-7851)、カルナバワックス、カーボンブラック、本発明の(C)成分として下記式(VII)の燐化合物1、本発明の(D)成分として下記式(XIII)の硬化促進剤1、無機充填剤として平均粒径17.5 μm、比表面積3.8 m<sup>2</sup>/gの球状溶融シリカ、(F)成分の窒素化合物としてメラミンまたは下記式(XVII)の窒素含有量5重量%、軟化点80°Cのメラミン変性フェノール樹脂、カッピング剤として $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシラン(アニリノシラン)または $\gamma$ -グリシドキシプロピ\*



(VII)

【0037】

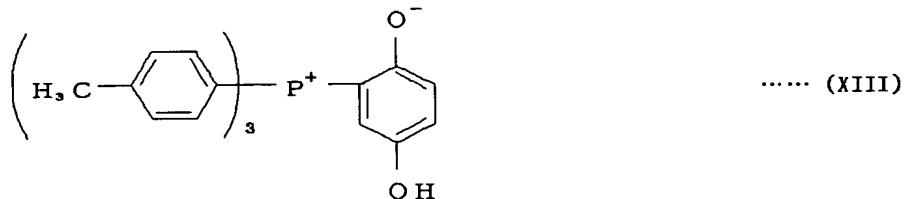
【化26】

(VII)

\*ルトリメトキシラン(エポキシシラン)を、それぞれ表1に示す重量比で配合し、混練温度80~90°C、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例1~5の成形材料を作製した。なお、表1の配合成分の配合単位は重量部である。また、(C)成分として用いた燐化合物1の配合量を充填剤を除く配合成分の合計量に対する燐原子の量に換算した値を燐濃度(重量%)として、

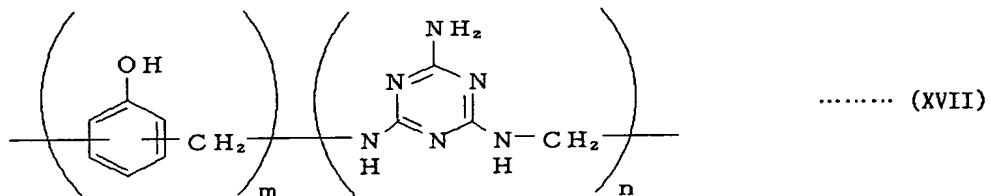
(F)成分の窒素化合物として用いたメラミンまたはメラミン変性フェノール樹脂の配合量を充填剤を除く配合成分の合計量に対する窒素原子の量に換算した値を窒素濃度(重量%)として、それぞれ表1に示した。

【化27】



(XIII)

【化28】



(XVII)

【0038】比較例1~6

硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、比較例6でエポキシ当量375、軟化点80°C、臭素含量4.8重量%のブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と

三酸化アンチモンを追加した以外は実施例と同様に、表1に示す配合で、比較例1~6の成形材料を作製した。

【0039】

【表1】

表1

配合成分	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
ビニルエボキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	85
アクリル樹脂											15
フェノール・アクリル樹脂	89	89	61	89		89	89	61	89		82
ビニルフェノール樹脂					106						106
カルバツラックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
三酸化アルミニウム											6.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
アセトナジテレン	4.5	4.5	4.5			4.5	4.5	4.5	4.5		4.5
エボキジラン						4.5	4.5	4.5	4.5		4.5
硬化促進剤1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5						
トワフェルホスファイン						3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
硬化合物1	25	25	25	25	26	25	25	25	25	25	26
メラミン			1.7				1.7				
メラミン変性フェノール樹脂			20					20			
消泡シリカ	1710	1723	1651	1710	1845	1710	1723	1651	1710	1845	1517
充填剤量(重量%)	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0
烘漬度(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
密着度(重量%)	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0

【0040】作製した合計11種類の成形材料を、次の各試験により評価した。

(1) スパイアラルフロー (流動性の指標)

EMM I-1-66に準じたスパイアラルフロー測定用金型を用いて成形し、流動距離を求めた。

(2) 熱時硬度

直径50mm×厚さ3mmの円板状に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

(3) 耐リフロークラック性

8×10mmのシリコーンチップを搭載した外形寸法20×14×2mmの80ピンフラットパッケージをトランസ്ഫା成形により作製し、85℃/85%の条件で加湿して所定時間毎に240℃/10秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を観察した。なお、フラットパッケージは、トランസ്ഫାプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行って作製した。

(4) 耐湿性

線幅10μm、厚さ1μmのアルミ配線を施した6×6×0.4mmのテスト用シリコーンチップを搭載した外形寸法19×14×2.7mmの80ピンフラットパッケージをトラン斯フା成形により作製し、前処理を行った後、加湿して所定時間毎にアルミ配線腐食による断線不良数を調べた。なお、フラットパッケージはトラン斯フାプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行って作製した。前処理は85

℃、85%RH、72時間の条件でフラットパッケージを加湿し、215℃、90秒間ベーパーフェーズリフロー処理を行った。その後、加湿試験は2.02×105Pa、121℃の条件で行った。

20 (5) 高温放置特性

外形サイズ5×9mmで5μmの酸化膜を有するシリコンサブストレート上にライン/スペースが10μmのアルミ配線を形成したテスト素子を使用して、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレームに銀ペーストで接続し、サーモニック型ワイヤボンダにより、200℃で素子のボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した。その後、トラン斯フା成形により、16ピン型DIP (Dual In-line Package) を作製し、得られた試験用ICを200℃の高温槽

30 に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、不良数を調べた。なお、試験用ICは、トラン斯フାプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行って作製した。

(6) 難燃性

厚さ1/16インチの試験片を成形する金型を使用し、トラン斯フାプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行った。評価はUL-94試験法に従った。評価結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

表2

配合成分	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
スパイラルロー(cm)	82	80	76	82	80	70	69	65	70	69	78
熟時硬度	78	80	82	75	71	44	52	58	48	43	75
耐リフローラック性* 96h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
120h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5
168h	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	3/5	0/5	0/5	0/5
336h	0/5	3/5	2/5	0/5	0/5	0/5	5/5	5/5	1/5	3/5	0/5
耐湿性*	600h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
800h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	2/10	0/10	0/10	0/10
1200h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	4/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性*	400h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
600h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
800h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	0/10	0/10	0/10	3/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	5/10	4/10	1/10	1/10	7/10
難燃性	V-0										

\*不良数／母数

【0042】本発明における(D)成分の硬化促進剤1を用いない比較例は、流動性、熟時硬度が低く、成形性が劣っている。また、高温放置特性も劣っている。特に窒素化合物を併用した比較例2、3では、耐リフローラック性、耐湿性も劣っている。

【0043】これに対して、(A)～(E)成分を全て含み、すなわち、難燃剤として特定の燐化合物(C)、特定の硬化促進剤(D)を配合し、成分含量も本発明の限定を満たす実施例1～5は、流動性、熟時硬度、耐リフローラック性、耐湿性、高温放置特性のいずれも良

好であり、難燃性も全てV-0と良好である。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明によって得られる封止用エポキシ樹脂成形材料は実施例で示したようにノンハロゲン、ノンアンチモンで難燃化を達成でき、これを用いてIC、LSIなどの電子部品を封止すれば成形性が良好であり、耐湿性、高温放置特性などの信頼性及び成形性に優れた電子部品装置を得ることができ、その工業的価値は大である。